

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-267645

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F 1

C01G 49/00

A

H01F 1/36

H01F 1/36

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全5頁)

(21) 出願番号 特願平6-83624

(22) 出願日 平成6年(1994)3月31日

(71) 出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72) 発明者 菅沼 靖

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72) 発明者 岸 弘志

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72) 発明者 平野 眞一

愛知県知多郡東浦町大字緒川字丸池台3-2

(74) 代理人 弁理士 佐野 忠

(54) 【発明の名称】 フェライト粉末の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 組成ずれがなく、組成が均一で異層がなく、アルカリ金属の残存がなく、粒径が小さく、粒径分布の幅が狭く、しかも安価に得られるフェライト粉末の製造法を提供する。

【構成】 Fe とその他のフェライトの構成金属の少なくとも1種のそれぞれの金属の塩であって、硫酸塩、塩化物及び硝酸塩の少なくとも1種の金属塩溶液に一定濃度のアンモニア水を加え、金属水酸化物を生成、熟成し、濾別して乾燥させる。

【効果】 組成ずれがなく、組成が均一で異層がなく、アルカリ金属の残存がなく、粒径が小さく、粒径分布の幅が狭く、しかも安価なフェライト粉末が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe、Zn、Ni、Mn、Co、Cu及びMgからなる群のFeとその他の少なくとも1種の金属のそれぞれの金属塩であって、その金属塩が硫酸塩、塩化物及び硝酸塩からなる群の少なくとも1種である金属塩を溶解した金属塩水溶液を得る工程と、該金属塩水溶液に0.05～5.0mol/lのNH<sub>4</sub>OH溶液を加えた混合液から金属水酸化物を生成する工程と、該金属水酸化物を熟成する工程を有するスピネル型フェライト粉末を得るフェライト粉末の製造方法。

【請求項2】 NH<sub>4</sub>OH溶液の濃度は0.1～3.0mol/lである請求項1記載のフェライト粉末の製造方法。

【請求項3】 金属塩水溶液にNH<sub>4</sub>OH溶液を加える操作はFeの塩のFe<sup>2+</sup>がFe<sup>3+</sup>になるに十分な空气中及び溶存酸素下で行う請求項1又は2に記載のフェライト粉末の製造方法。

【請求項4】 NH<sub>4</sub>OH溶液を金属塩水溶液中の金属イオンに対して0.8～1.2当量加える請求項1ないし3のいずれかに記載のフェライト粉末の製造方法。

【請求項5】 金属塩水溶液にNH<sub>4</sub>OH溶液を加えた混合液を攪拌することにより金属水酸化物を得る請求項1ないし4のいずれかに記載のフェライト粉末の製造方法。

【請求項6】 攪拌は毎分300～3000回転である請求項5に記載のフェライト粉末の製造方法。

【請求項7】 攪拌は毎分500～2000回転である請求項5に記載のフェライト粉末の製造方法。

【請求項8】 混合液を常圧下で加熱する請求項1ないし7のいずれかに記載のフェライト粉末の製造方法。

【請求項9】 加熱は0～40℃で3～10時間である請求項8記載のフェライト粉末の製造方法。

【請求項10】 加熱は10～30℃で3～7時間である請求項8に記載のフェライト粉末の製造方法。

【請求項11】 熟成を80～100℃で行う請求項1ないし10のいずれかに記載のフェライト粉末の製造方法。

【請求項12】 熟成を80～90℃で1～5時間行う請求項1ないし10のいずれかに記載のフェライト粉末の製造方法。

【請求項13】 熟成後の金属水酸化物を含む液を濾過し、沈澱を乾燥して粉末を得る請求項1ないし12のいずれかに記載のフェライト粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フェライト粉末、特にソフトフェライト粉末の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、Ni-ZnフェライトやMn-Zn等のフェライトの粉末を得るには、構成金属元素の酸

化物や炭酸塩の粉末を混合し、その混合物を800～1000℃で熱処理を行なう乾式法が行われており、この方法により得られたフェライト粉末は電子部品用材、例えば磁性材としてのフェライト焼結体の原料として用いられている。この乾式法により得られるフェライト粉末は、その原料粉末を混合するので金属元素の分布も不均一となり、また、熱処理により生じた塊りを砕いて粉末とするので、平均粒径が0.1μm～10μmとなって粒径分布が広くなるという問題がある。そのため、良質のフェライト焼結体を得ようとするれば、1000℃以上の高温で処理する必要がある。一方、フェライトの構成金属のイオン溶液にアルカリ金属の水酸化物溶液を加えてこれら金属を水酸化物として共沈させ、その沈澱物を乾燥させて粉末とする、いわゆる湿式法によりフェライト粉末を得る方法も行われている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この湿式法により得られたフェライト粉末であってもその組成が不均一になることは避け難く、また、所望の組成からずれることが多く、組成の安定した粉末を製造することは難しい。組成が安定しないフェライト粉末を用いて得られたフェライト焼結体の磁性材は電気磁気特性が安定せず、使用し難い。アルカリ金属の水酸化物を用いると、得られたフェライト粉末にアルカリ金属が残存するが、金属の水酸化物を共沈させる際にそのアルカリ金属の水酸化物を洗浄により除去するようにしてもその残存を十分に無くすことは難しい。フェライト焼結体を薄膜に応用する場合にはその組成の均一性が厳しく要求され、また、そのフェライト焼結体からなる成形体に電極を設ける場合等においてメッキを施す場合には、メッキを妨害させないことが要求されるので、アルカリ金属がフェライト粉末に残存しないフェライト粉末の製造方法の開発が望まれる。その解決方法として、金属アルコキシドから高純度、高品質のフェライト粉末が得られる合成方法が研究されているが、金属アルコキシドが高価であるため実用化には到っていない。

【0004】本発明の第1の目的は、組成ずれがなく、アルカリ金属の残存がなく、しかも安価に得られるフェライト粉末の製造方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、組成に不均一性がなく、異相のないスピネル相単相のフェライト粉末の製造方法を提供することにある。本発明の第3の目的は、粒径が小さく、粒径分布が狭いフェライト粉末の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、Fe、Zn、Ni、Mn、Co、Cu及びMgからなる群のFeとその他の少なくとも1種の金属のそれぞれの金属塩であって、その金属塩が硫酸塩、塩化物及び硝酸塩からなる群の少なくとも1種である金

10

20

30

40

50

属塩を溶解した金属塩水溶液を得る工程と、該金属塩水溶液に0.05~5.0mol/lの $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液を加えた混合液から金属水酸化物を生成する工程と、該金属水酸化物を熟成する工程を有するスピネル型フェライト粉末を得るフェライト粉末の製造方法を提供するものである。

【0006】この際、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液の濃度は、好ましくは0.05~5.0mol/l、より好ましくは0.1~3.0mol/lとすること、金属塩水溶液に $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液を加える操作は $\text{Fe}^{2+}$ が $\text{Fe}^{3+}$ になるに十分であるように空气中及び溶存酸素下で行うこと、 $\text{NH}_4\text{OH}$ を金属塩水溶液中の金属イオンに対して0.8~1.2当量加えること、金属塩水溶液に $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液を加えた混合液を攪拌すること、その攪拌は好ましくは毎分300~3000回転、より好ましくは毎分500~2000回転であること、混合液を常圧下で加熱すること、その加熱は好ましくは0~40℃で3~10時間、より好ましくは10~30℃で3~7時間であること、熟成は好ましくは80~100℃、より好ましくは80~90℃で1~5時間行うこと、熟成した金属水酸化物を濾過し、乾燥して粉末を得ることが好ましい。

【0007】本発明において、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 及び $\text{Mg}$ からなる群の $\text{Fe}$ とその他の少なくとも1種の金属のそれぞれの硫酸塩、塩化物及び硝酸塩からなる群の少なくとも1種を溶解した金属塩溶液とは、 $\text{Fe}$ の硫酸塩、塩化物及び硝酸塩の内の1種又は2種以上と、上記のその他の1種又は2種以上の金属の硫酸塩、塩化物及び硝酸塩の内の1種又は2種以上との組み合わせからなる金属塩溶液をいい、具体的には所望のフェライト、例えば $\text{Ni-Zn}$ 、 $\text{Mn-Zn}$ 、 $\text{Ni-Cu-Zn}$ 、 $\text{Mg-Cu-Zn}$ 、 $\text{Co-Cu-Zn}$ 、 $\text{Mn-Mg-Zn}$ 、 $\text{Ni-Cu-Co}$ のそれぞれの金属構成元素に従って例えば後述の実施例に記載したように金属塩を組み合わせ用いる。これらの金属塩溶液にアンモニア水 $\text{NH}_4\text{OH}$ が加えられることにより、金属の水酸化物の生成反応が起こり、これら水酸化物は共沈するが、その際、その操作を空气中で行うとその酸素及び溶液中の溶存酸素により、 $\text{Fe}^{2+}$ は $\text{Fe}^{3+}$ に酸化され易いので、第1鉄の上記塩が含まれていたとしても、 $\text{Fe}^{2+}$ は $\text{Fe}^{3+}$ として計算できるため、 $\text{NH}_4\text{OH}$ の量は $\text{Fe}^{3+}$ に見合う量とすることができる。このように空气中で反応させると、乾式法の場合よりも製造設備を簡素化することができる。

【0008】このとき加える $\text{NH}_4\text{OH}$ の濃度は、0.05~5.0mol/lが好ましく、より好ましくは0.1~3.0mol/lである。0.05mol/lより小さければ加える $\text{NH}_4\text{OH}$ の量が多くなり、不経済であり、また、5.0mol/lより大きければ得られるフェライト粉末の組成がずれる。フェライト粉末の

組成ずれを起こさず、経済的に最も適当な濃度は、0.1~3.0mol/lがより好ましい。また、加える $\text{NH}_4\text{OH}$ の量は、金属塩溶液の金属イオンに対して0.8~1.2当量であることが得られるフェライト粉末の組成ずれを起こさない点から好ましく、この範囲外ではその組成ずれを起こす。より好ましくは1.0当量である。

【0009】得られるフェライト粉末の組成ずれや粒子の組成の不均一性をなくすために上記金属塩溶液と $\text{NH}_4\text{OH}$ の混合液を攪拌、特に高速攪拌して反応を行わせることが好ましい。この高速攪拌によりその組成ずれを0.001モル比以内に抑えることができる。その速度は300~3000rpm（毎分の回転数）が好ましく、300rpmより遅いと得られるフェライト粉末がスピネル単相とならず、ヘマタイトの異相が生じて電気磁気特性を悪くする。3000rpmより大きくすると共沈を起こさせる反応槽の規模を大きくできず、生産性を悪くする。得られるフェライト粉末に異相ができず組成ずれが生ぜず、その生産性の低下しない最も適当な攪拌の回転数は500~2000rpmである。

【0010】得られるフェライト粉末に組成ずれを起こさず、スピネル相単相にするためには反応を起こさせる反応時間は3時間以上が好ましく、3時間より短いと異相を生じ易く、組成ずれを生じ易い。反応時間が長過ぎても反応生成物の結晶性の向上は見られないので生産性の点から反応時間は10時間以内とすることが好ましい。スピネル単相のフェライト粉末が得られる生産性を考慮すると反応時間は5~7時間が最も適当である。反応生成物の結晶性を向上させるためにはその反応後熟成を行う必要があるが、その温度は生産設備の簡素化がはかられる点から100℃以下が好ましいが、その結晶化が促進されるためには80℃以上に加熱することが好ましい。最も適当な熟成温度は80~90℃である。その熟成時間としては1時間以上とすることがその十分な結晶性あるフェライト粉末を得るために好ましいが、生産性を考慮すると3時間以下が好ましい。

【0011】反応生成物をその含有液から分離するには、フィルタープレス等の濾過を行うことで十分であるが、この含有液を噴霧する噴霧乾燥によっても陰イオンの残留はなく、生産設備等を考慮して使用できる。噴霧乾燥の場合陰イオンの残留をなくするため500℃以上の温度で加熱することが好ましいが、生産設備を考慮すると900℃以下が好ましい。その最も適当な加熱温度は600~750℃である。

【0012】このようにして得られるフェライト粉末は、その粒径を0.05 $\mu\text{m}$ 以下にすることができ、その粒径分布も狭くすることができる。

【0013】本発明によるフェライト粉末は、磁性材に用いられるフェライト焼結体の原料として用いられるが、特に粒径が0.05 $\mu\text{m}$ 以下であるため、低温焼成

用のセラミック原料や磁気シールド材への応用、磁性流体の原料としても有望である。

#### 【0014】

【作用】金属水酸化物の共沈の反応を起こさせるアルカリに一定濃度の $\text{NH}_4\text{OH}$ を用いたので、その塩は水に溶解し易いため残存の心配はなく、アルカリ金属の水酸化物を用いた場合にはその金属が結晶格子中に取り込まれるため残存してしまうのに比べて、得られるフェライト粉末にはフェライトを構成する金属以外の不純物の残留が無いようにでき、その組成ずれを起こし難くすることができる。この組成ずれは高速攪拌、金属イオンに対する当量比、熟成の条件を選択することによりさらに改善される。また、共沈を起こさせる際高速攪拌すると、粒子の組成の均一化もはかられ、異相もないようにできる。

#### 【0015】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。

##### 実施例1

硝酸第1鉄0.2mol、硫酸亜鉛0.03mol、硫酸マンガン0.07molを3lビーカーに秤り取り、これに水1lを加えて金属塩溶液を調製する。この溶液を1000rpmで高速攪拌し、0.8mol/lのアンモニア水( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (1l) (金属イオンに対して1当量)を加え、室温で5時間反応させた後、80℃で2時間熟成した。沈澱物を濾別し、80℃で3時間乾燥し、粉末を得た。得られた粉末の金属組成を蛍光X線で確認したところ、 $\text{Mn}_{0.700}\text{Zn}_{0.300}\text{Fe}_{2.0000}$ となった。飽和磁化( $\sigma_s$ )はVSM(Vibration Sample Magnetometer)にて評価したところ10emu/gであり、比表面積(BET法)からの粒径は16nmであった。X線回折( $\text{CuK}\alpha$ 線使用、以下同様)を行った結果を図1に示す。この図の○印のピークからスピネル単相となっていることが確認できた。

#### 【0016】実施例2

硝酸第2鉄0.2mol、硫酸亜鉛0.04mol、硫酸ニッケル0.06molを3lビーカーに秤り取り、これに水1lを加えて金属塩溶液を調製する。この溶液を1000rpmで高速攪拌し、0.88mol/lのアンモニア水1l(金属イオンに対して1.1当量)を加え、室温で7時間反応させた後、80℃で3時間熟成した。沈澱物を濾別し、80℃で3時間乾燥し、粉末を得た。得られた粉末の金属組成を蛍光X線で確認したところ、 $\text{Ni}_{0.500}\text{Zn}_{0.400}\text{Fe}_{2.0010}$ となった。飽和磁化( $\sigma_s$ )はVSMにて評価したところ5emu/gであり、比表面積からの粒径は18nmであった。X線回折を行った結果を図2に示す。この図の○印のピークからスピネル単相となっていることが確認できた。

#### 【0017】実施例3

硝酸第1鉄0.2mol、硫酸亜鉛0.03mol、硫酸ニッケル0.065mol、硫酸銅0.005molを3lビーカーに秤り取り、これに水1lを加えて金属塩溶液を調製する。この溶液を1000rpmで高速攪拌し、0.96mol/lのアンモニア水1l(金属イオンに対して1.2当量)を加え、室温で5時間反応させた後、80℃で2時間熟成した。沈澱物を濾別し、80℃で3時間乾燥し、粉末を得た。得られた粉末の金属組成を蛍光X線で確認したところ、 $\text{Ni}_{0.600}\text{Zn}_{0.300}\text{Fe}_{2.0000}$ となった。飽和磁化( $\sigma_s$ )はVSMにて評価したところ8emu/gであり、比表面積からの粒径は12nmであった。X線回折を行った結果を図3に示す。この図の○印のピークからスピネル単相となっていることが確認できた。

#### 【0018】

【発明の効果】本発明によれば、共沈を起こさせる金属水酸化物生成反応の際に一定濃度のアンモニア水を用いたので、アルカリ金属等の不純物のない高純度かつ組成ずれのないフェライト粉末が得られ、これらの性質は高速攪拌、金属イオンに対する当量比、熟成の条件を選択することによりさらに改善され、また、高速攪拌することにより組成の均一な異相のない粒子を得ることができる。このようなフェライト粉末を原料にして得られたフェライト焼結体からなる磁性材の電気磁気特性を安定にすることができる。また、原料もコストの安い金属塩やアンモニア水を用い、しかも空气中、常圧下で反応を行なうことができるので簡素な生産設備で生産することができ、その製造コストを低減できる。また、本発明のフェライト粉末は粒径が小さいので、これを原料にしたフェライト焼結体が通常の焼成温度より低温で得られ、低融点金属と同時焼成が可能であり、その焼結体に同時に電極を形成させることができる。また、本発明のフェライト粉末は粒径が小さく、かつその粒径分布の幅が狭いので、均一な結晶粒で緻密なフェライト焼結体を製造可能であり、電気磁気特性を高めることができる。このようにして所望の組成のフェライト粉末が容易にしかも高品質で得られ、種々の磁気特性をもつフェライト焼結体からなる磁性材を提供でき、さらに磁気シールド、磁性流体等への応用も可能にすることができる。

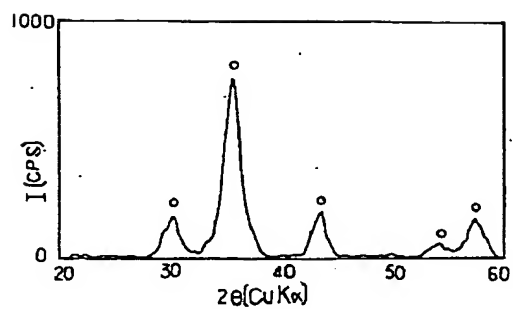
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例の方法により得られたフェライト粉末のX線回折線図である。

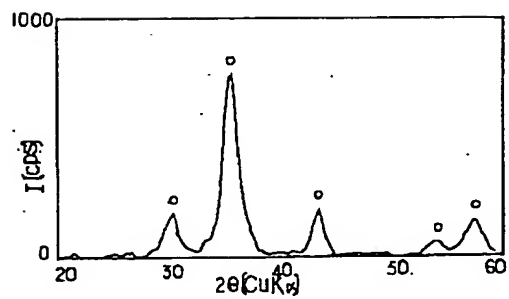
【図2】本発明の第2の実施例の方法により得られたフェライト粉末のX線回折線図である。

【図3】本発明の第3の実施例の方法により得られたフェライト粉末のX線回折線図である。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

